

フレキシブルエレクトロニクスに向けた
有機無機ハイブリッド構造における界面化学結合状態分析
Analysis of interfacial chemical-bonding states
in organic-inorganic hybrid structures for flexible electronics

節原 裕一^{a,d}, 趙 研^{a,d}, 竹中 弘祐^{a,d}, 池永 英司^b, 近藤 博基^c, 中塚 理^c, 財満 鎮明^c
Yuichi Setsuhara^{a,d}, Ken Cho^{a,d}, Kosuke Takenaka^{a,d}, Eiji Ikenaka^b, Hiroki Kondo^c, Osamu Nakatsuka^c,
Shigeaki Zaima^c

^a大阪大学接合科学研究所, ^b高輝度光科学研究センター, ^c名古屋大学大学院工学研究科, ^dJST, CREST
^aJWRI, Osaka Univ., ^bJASRI, ^cGrad. School Eng., Nagoya Univ., ^dJST, CREST

有機無機ハイブリッド構造は、ポリマー基材あるいは有機の機能層（有機半導体など）の上に無機の機能層を配置した構造を形成することにより、次世代のフレキシブルエレクトロニクスデバイスの開発に欠かせない材料系として期待されている。デバイス製造においては、ポリマー表面あるいは有機無機材料界面におけるナノ領域での化学結合状態を、ポリマー層への損傷を与えることなく、精密に制御することが求められる。このため、本研究では材料に入射するイオンエネルギーを 10eV 未満に抑制可能なプラズマ源を独自に開発してきた。本稿では、プラズマを照射したポリマー表面ならびに Si 薄膜とポリマー界面のナノ領域での化学結合状態について、SPRING-8・BL47XU ビームラインでの硬 X 線光電子分光により、非破壊の深さ分析を行った結果について報告する。

Organic-inorganic hybrid structures, which are composed of inorganic functional layers on polymer substrates and/or on organic functional layers (eg. organic semiconductors), are expected as a key materials system for future development of flexible electronics devices. For successful fabrication of these devices, it is required to control chemical bonding states in nano layers at the polymer surface and/or at the organic-inorganic interface without suffering degradations of molecular structures in the polymer layers. As one of the effective plasma sources for polymer processing, novel plasma sources have been developed with multiple low-inductance antenna (LIA) modules, which allowed considerable suppression of ion energy distribution sufficiently less than 10 eV. In this study hard x-ray photoelectron spectroscopy was carried out at the beam line BL47XU in the SPRING-8 for non-destructive depth analysis of chemical bonding states in nano layers at the plasma-exposed polymer surface and at the Si-film/polymer interface prepared with the plasma source.

キーワード：フレキシブルエレクトロニクス, 有機無機界面, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的: 時間や場所の制約を受けずに情報をやりとりできるユビキタス情報社会を迎え、高度情報通信機器のさらなる携帯性、柔軟性を実現するための新たなデバイス技術の開発が不可欠となってきた。これらの要求を満たすデバイスとして、フレキシブルエレクトロニクス【軽量かつ柔軟な基材に形成されたエレクトロニクスデバイス】は、各種の電子デバイスの軽量化、多機能化と共に低コスト化にも資する技術として将来性が注目されている。有機無機ハイブリッド構造（有機材料を基材あるいは機能層として無機材料と複合化）により形成されるフレキシブルエレクトロニクスは、電子ペーパー、ディスプレイ[1]、高効率の太陽電池、さらにはバイオチップや医療用デバイスとしても発展が期待されている。

有機無機ハイブリッド構造の形成プロセスでは、1) 有機材料層の深部での分子構造を損

なうことなく表面ナノ領域のみを改質あるいは加工を施すことが肝要であるため、2) 有機材料と無機材料の界面ナノ領域におけるプロセスダメージに関する知見を蓄積し、3) 低ダメージかつ低温でのプロセスを構築していくことが極めて重要である。さらに、本課題が研究対象としている有機無機ハイブリッド構造でのナノ界面現象は、フレキシブルデバイスの開発のみならず、次世代のシリコン ULSI の創製に必須のナノ加工プロセスにおける、極短紫外光 (EUV) リソグラフィー用のレジストあるいは有機系 Low-k 層間絶縁膜に対するプラズマ耐性あるいはイオン照射ダメージ（有機系材料の表面ナノ領域における損傷）の問題という点では共通の研究課題となっている[2]。

これまで、低温プロセスとしての特長を生かして、ポリマーの表面改質にプラズマプロセスが広く用いられ[3]、最表面での化学結合状態に

与える影響については特性X線を用いた光電子分光法による研究がなされてきた。しかしながら、有機材料の脆弱性のためミリング等の破壊的な手法が適用できないことから、数 nm よりも深い領域、さらには有機無機界面の分子構造に与えるプロセスダメージについては解明することが困難であった。

そこで本課題では、SPring-8 での硬 X 線光電子分光 (HXPES) により、10~15nm 程度の深部からの光電子スペクトルを非破壊で計測可能であることに着目し、独自の高密度かつイオンダメージを抑制可能なプラズマ生成制御技術を用いて、プラズマ照射に伴う深さ方向でのダメージ評価に加えて、有機材料上に無機材料を堆積させたハイブリッド構造を持つデバイス作成を念頭に、無機材料に埋もれた有機無機界面の化学結合状態評価を目指して実験を行った。

実験と結果：プラズマから基材に照射されるシース端でのイオンエネルギーを 10eV 未満に抑制可能な独自の放電手法[4]を用いてアルゴン酸素混合プラズマを生成し、ポリエチレンテレフタレート(PET)基板に照射した。照射時間に対する化学結合状態の変化を SPring-8 放射光施設の硬 X 線光電子分光法により詳細に調べた結果を Fig. 1 および Fig.2 に示す。これらの光電子スペクトルは光子エネルギー 7.9keV の硬 X 線を用いて測定したもので、Fig.1 は光電子脱出角 (take-off angle: TOA) が 88 度で測定したスペクトルで深さ 15nm 程度までの領域、Fig.2 は光電子脱出角が 30 度で測定した深さ数 nm 程度までの領域の化学結合状態を反映している。Fig.1 に示すように、深さ 20nm 程度の領域の化学結合状態の変化はプラズマ照射時間に対して顕著ではないのに対し、Fig.2 に示すように、深さ数 nm 程度の表面ナノ領域のみに C-O 結合ならびに O=C-O 結合に由来する酸素官能基を付与する低ダメージプロセスが実現可能であることが明らかになった。

さらに、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 基板上に堆積した Si 薄膜と PMMA との界面の化学結合状態の分析を試みた。その結果、Fig. 3 に示すように、Si 1s と C 1s の HXPES スペクトルの角度分解測定により、厚さ 10nm の Si 薄膜を通して、下地の PMMA 基材界面の分子構造は、陽に破壊されることなく Si 薄膜が体積可能であることを確認することができた。また、界面での Si の酸化がバルクに比べて大きくなっていることも明らかとなった。

以上、本稿で報告した結果は、SPring-8 で

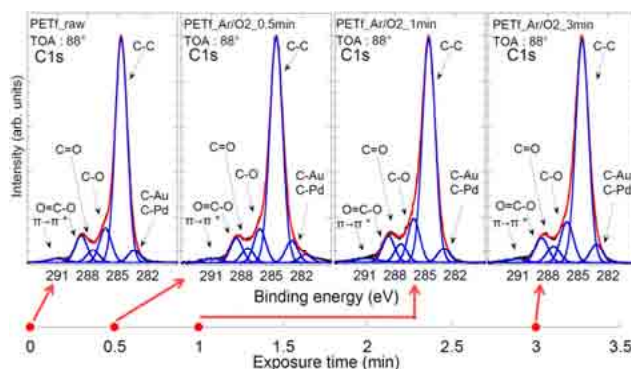


Fig.1 C1s HXPES spectrum of PET films exposed to Ar+O₂ plasma measured at a TOA of 88 deg.

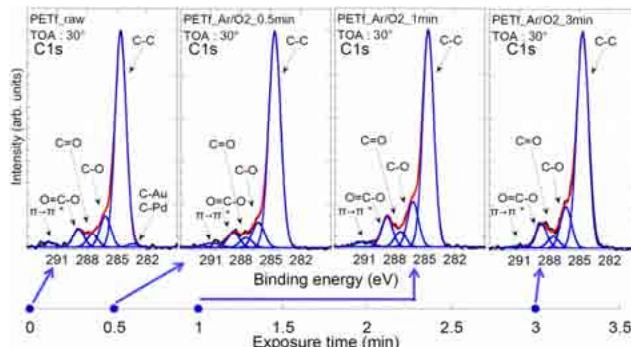


Fig.2 C1s HXPES spectrum of PET films exposed to Ar+O₂ plasma measured at a TOA of 30 deg.

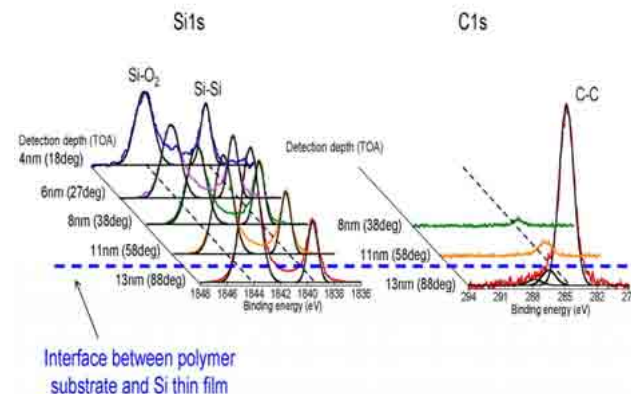


Fig. 3 Si 2p and C 1s spectra of Si-deposited polymer (PMMA) at various take-off angles.

の硬 X 線光電子分光法による非破壊での化学結合状態分析が、フレキシブルエレクトロニクスの開発において、極めて有効であることを示している。

参考文献

- [1] M.-C. Choi, Y. Kim and C.-S. Ha, Prog. Polym. Sci. **33** (2008) 581.
- [2] International technology roadmap for semiconductors, 2007 edition, Executive summary.
- [3] C.-M. Chan, T.-M. Ko and H. Hiraoka, Surf. Sci. Rep. **24** (1996) 1.
- [4] Y. Setsuhara, T. Shoji, A. Ebe, S. Baba, N. Yamamoto, K. Takahashi, K. Ono, and S. Miyake, Surf. Coat. Technol. **174-175** (2003) 33.